

D1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63114866 A**

(43) Date of publication of application: 19.05.88

| | | | |
|--------------------------|----------|--|--|
| (51) Int. Cl | | B24B 37/00 C03C 15/02 | |
| (21) Application number: | 61258489 | (71) Applicant: | HOYA CORP |
| (22) Date of filing: | 31.10.86 | (72) Inventor: | HATA CHIEMI HARA KOICHI IZUMITANI TETSUO |

(54) METHOD OF PROCESSING GLASS

(57) Abstract:

PURPOSE: To make it possible to obtain an optical surface having a high optical efficiency and a high mechanical strength, by polishing the surface of a glass workpiece with the use of polishing liquid in which polishing abrasive particles are dispersed in etching liquid after the surface of the glass workpiece having been ground is subjected to etching treatment.

CONSTITUTION: The surface of a glass workpiece having been ground with the use of abrasive particles of about #400 to #1,500 is subjected to optical etching treatment using acid etching liquid if silicate group glass is used or alkali etching liquid if phosphate group glass is used, in order to remove a process deformed layer on the surface of the glass workpiece by

about 50 to 500 μ . Then, the surface of the glass workpiece thus subjected to the etching treatment, is polished by polishing liquid in which the similar kind of etching liquid is dispersed with pulverized powder of cerium oxide and pulverized powder of aluminum oxide which have a particle size of about 5 to 200 μ m, pulverized powder of silica having a particle size of 5 to 100 μ m and the like, and further, is dispersed with one or more than two kinds of pulverized particles of such as zirconia, titania and the like with the use of dispersion medium. Thus, it is possible to obtain a glass workpiece having a glass surface with a high optical efficiency and a high mechanical strength but having no process deformation, micro- cracks, scratches and the like.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-114866

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月19日

B 24 B 37/00

H-8308-3C

F-8308-3C

C 03 C 15/02

8017-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ガラスの加工方法

⑯ 特 願 昭61-258489

⑰ 出 願 昭61(1986)10月31日

| | | | |
|---------|-----------|------------------|----------|
| ⑱ 発 明 者 | 畑 智 恵 美 | 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 | ホーヤ株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 原 光 一 | 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 | ホーヤ株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 泉 谷 徹 郎 | 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 | ホーヤ株式会社内 |
| ⑲ 出 願 人 | ホーヤ株式会社 | 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 | |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 朝倉 正幸 | | |

明 細 書

1. 発明の名称

ガラスの加工方法

2. 特許請求の範囲

- 1 研削加工されたガラス表面をエッチング処理した後、研磨用砥粒をエッチング液に分散してなる研磨液にて、エッチング処理されたガラス表面を研磨することを特徴とするガラスの加工方法。
- 2 前記の研磨液がアルカリ性であり、これに分散された研磨用砥粒が酸化セリウム、アルミナ、シリカ、ジルコニアおよびチタニアの少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラスの加工方法。
- 3 前記の研磨液が酸性であり、これに分散した研磨用砥粒が酸化セリウム、アルミナ、シリカ、ジルコニアおよびチタニアの少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラスの加工方法。
- 4 前記の研磨液中にガラスを浸漬し、液温20～70℃で研磨することを特徴とする特許請求の範囲第

1～3項のいずれか1項記載のガラスの加工方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ガラスの研磨加工技術に関するもので、さらに詳しくは、液加工ガラスの表面を無傷でマイクロクラックも加工歪み層もない高い光学的精度を有するガラス面に加工する技術に関するものである。

[従来の技術]

ガラスの研磨加工は比較的粗い砥粒(＃400～1500)を用いてガラスを研削した後、酸化セリウム粉末やアルミナ粉末などの研磨用砥粒を水に分散させた研磨液をガラスに供給し、研磨液によってガラス表面に形成される水和層を、研磨用砥粒で削り取ることにより、ガラス表面を光学面に仕上げる方法で従来行なわれてきた。しかし、この方法で得られる光学研磨ガラスは、一般にその機械的強度が非常に小さいのが通例である。その理由は、上記のような方法でガラスを研磨加工すると、研磨面に数μmの加工歪み層が形成され、そ

の加工歪み腐に光学的には検知されない無数のマイクロクラックが存在するためと考えられている。つまり、加工歪み腐は光学研磨ガラスの耐熱衝撃性を低下させる大きな原因となっている。

ガラスを研磨する別法として、研削加工されたガラス表面に化学的なエッチング処理を施す方法が知られている。この方法によれば、前記のような研磨法で得られるよりも、ほぼ10倍も機械的強度の高いガラスを得ることができる。しかし、エッチング処理したガラスは表面が粗くなり、面精度も著しく劣化するため、光学的な用途には使用できない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の研磨加工法や化学的エッチング法によるガラスの加工品は、上記した如く、機械的強度と光学的性能を同時に満足できない点で問題がある。本発明は、これらの問題点を解決するためになされたもので、従来の研磨加工法で得られた光学的性能と同質またはそれ以上の光学的性能を有し、かつ化学的エッチング法で得られたものと同等の

り、苛性ソーダなどのアルカリ性溶液を、濃度5～40wt%、温度20～85℃で使用してエッチングを行い、研削加工面を50μm～500μm除去する。

本発明の研磨工程で使用する研磨液の分散媒には、上記のエッチング液と同種のものを用いるが、濃度はフッ酸系酸性溶液で濃度0.01～5wt%、アルカリ性溶液では濃度0.01～25wt%(pH8以上)が適しており、温度は20～60℃が適温である。

研磨用砥粒としては、酸化セリウム微粉末(粒径5～200nm)、酸化アルミニウム微粉末(粒径5～200nm)、シリカ微粉末(粒径5～100nm)などの外、ジルコニア、チタニアなどの微粉末がいずれも使用可能であって、これらの1種または2種以上を前記の分散媒に分散せしめて研磨液とする。

研磨皿には、ポリウレタン、ポリテックス等の市販の研磨布又はピッチ皿を用いるのが好ましい。研磨皿扱は被研磨ガラスの硬さ、化学耐久性等を考慮して選択されることはもちろんである。

研磨方法は、上記した研磨液に被研磨ガラスを

機械的強度を備えた研磨ガラスに仕上げるができるガラスの加工法を提供する。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の方法は、#400～#1500程度の砥粒で研削加工されたガラス表面に、まず化学的エッチング処理を施して表面の加工歪み腐を完全に除去した後、エッチング液に研磨用砥粒を分散してなる研磨液にて、エッチング処理されたガラス表面を研磨することを特徴とする。そして、このガラス加工方法を実施する場合の研磨工程では、被加工ガラスに対して適切な硬さのピッチ研磨皿を使用し、適切な液温に保持した上記研磨液中に被研磨加工ガラスを浸漬して低荷重で研磨することが好ましい。

研削加工されたガラス表面のエッチング条件は、ケイ酸塩系ガラスの場合、フッ酸と硝酸又は硫酸混液、酸性フッ化アンモンなどのフッ酸系酸性溶液を、濃度0.1～10wt%、温度20～60℃で使用してエッチングを行い、研削加工面を50μm～500μm除去する。リン酸塩系ガラスの場合、苛性カ

液浸して行ない、液温はヒーター等により、被研磨ガラスの種類により適温に保たれる。研磨機のタイプは、オスカー型又は遊星運動型、振動式研磨機等のいずれの方式をも使うことができるが、タイプによって、浸漬方法や液温コントロールに注意する必要がある。

本発明の研磨工程では、エッチングと研磨が同時に進行する。すなわち、エッチングおよびリーチング作用により表面腐に極めて除去されやすい腐が形成され、これを低荷重のもとで研磨用砥粒が除去して行く。この2つの作用がバランスよく進行することにより、加工歪み腐の極めて少ない、高機械的強度を示し、かつ高光学的面精度を持つ研磨面が得らる。

30分～100時間の本発明の研磨加工により、光学的性質としては従来の研磨法の精密研磨面と同等で、面精度λ/2～λ/10(λ=6380)、面粗さ5Å～30Åの研磨ガラスを得ることができる。この研磨ガラスのは、従来の研磨法で得られた研磨ガラスの抗折強度に比較して、2～8倍の強度

を示す。

〔作 用〕

本発明の加工法では、研削加工などによるマイクロクラックをエッチングにより完全に除去した後に、低荷重の浸漬エッチング研磨が施されるため、従来の方法のようにマイクロクラックを生じたり、傷を発生させたりすることがなく、高精度の光学研磨面が得られる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

実施例 1

リン酸塩ガラス LHG 5 (ホーヤ株式会社商品名) をアランダム砥粒の # 400、# 800、# 1500 で研削後、KOH 20wt% と NaOH 25wt% の混液中 70℃ で 1.5 時間エッチング処理を施し、表面層を約 80 μm 除去した。次いで硬さ K1 + K2 (九重電気株式会社製ピッチ皿の級別表示記号) のピッチ皿と、オスカー型研磨機を用い、研磨用砥粒としてアルミナ微粒子 (0.05 ~ 0.01 μm) を 10wt% 分散させた液温 45℃ のアルカリ性溶液 (KOH

15wt%、NaOH 10wt%) からなる研磨液に、エッチング処理した前記のガラスを浸漬し、荷重 10 g/cm² で約 2 時間 30 分研磨加工を行なった。この加工で得られたガラスの面精度は $\lambda/2$ 、面粗さは 15 \AA であり、抗折強度は 5000 kg/cm² で従来の方法による強度 1800 kg/cm² の約 2.8 倍の値を示した。

実施例 2

ケイ酸塩ガラス LHG91H (ホーヤ株式会社商品名) をカーボランダム # 400、# 800、# 1500 で研削加工した後、酸性フッ化アンモン 1.5wt% と硝酸 0.5wt% の混液で 1 時間エッチング処理した。しかる後、上と同じ組成の混液に酸化セリウム微粒子 (0.1 ~ 0.05 μm) を 15wt% 分散させてなる研磨液中に、エッチング処理した前記のガラスを浸漬し、K3 (九重電気株式会社製ピッチ皿の級別表示記号) ピッチ皿とオスカー型研磨機を使用して、液温 30℃、荷重 13 g/cm² の条件で、約 3 時間研磨加工した。この結果、得られたガラスの面精度は $\lambda/4$ 、面粗さは 10 \AA であり、抗折強度は

10000 kg/cm² で、従来の研磨法による強度 2500 kg/cm² の約 4 倍の値を示した。

実施例 3 ~ 6

実施例 1、2 と同様な手順で行った別の実施例のガラス加工条件と、加工ガラスの性状を次表に示す。この表には実施例 1、2 のガラス加工条件及び加工ガラスの性状も併記した。

| 実施例 | ガラス材料 | 厚さ | 加工 | エッチング条件 | 固形物 (wt%) | 温度 | 時間 | 荷重 | 研磨機 | 面粗度 | 寸法 | 底面粗度 |
|----------------|--------|-------|----|--|---|-----|-------|---------------------|---------|------|------|-------------------------|
| 1 | LHG5 | #1500 | | アルカリ NaOH 15wt% KOH 10wt% 70℃ 1.5Hr 80μm除去 | Al ₂ O ₃ (200Å) 10% KOH 15% NaOH 10% | 45℃ | 2.5Hr | 10g/cm ² | オスカー | λ/2 | 15Å | 5000kg/cm ² |
| 2 | LSG91H | #1500 | | 酸性フッ化アンモン 1.5wt% HNO ₃ 0.5wt% 1.0Hr | CeO ₂ (500Å) 15% 酸性フッ化アンモン 1.5% HNO ₃ 0.5% | 30℃ | 3Hr | 13g/cm ² | " | λ/4 | 10Å | 10000kg/cm ² |
| 3 | LHG5 | #1500 | | KOH 25wt% NaOH 25wt% 1.5Hr | SiO ₂ (400Å) 7% NaOH+KOH pH 11に調整 | 50℃ | 10Hr | 5g/cm ² | 振動式 | λ/5 | <10Å | 4000kg/cm ² |
| 4 | Z35 | #1500 | | KOH 20wt% NaOH 20wt% 1.0Hr | SiO ₂ (100Å) 5% KOH pH 10.5に調整 | 35℃ | 5Hr | 10g/cm ² | " | λ/4 | <10Å | 3500kg/cm ² |
| 5 | LIG8 | #1500 | | KOH 20wt% NaOH 20wt% 1.0Hr | SiO ₂ (200Å) 5% NaOH+KOH pH 11に調整 | 30℃ | 4Hr | 10g/cm ² | 遊原型動タイプ | λ/10 | <10Å | 5000kg/cm ² |
| 6 | LGH5 | #1500 | | KOH 20wt% NaOH 25wt% 1.5Hr | Al ₂ O ₃ (200Å) 10% KOH+NaOH 5% | 50℃ | 2.5Hr | 20g/cm ² | " | λ/2 | 10Å | 6000kg/cm ² |
| 従来技術品 LGI15 | | | | | | | | | | λ | 15Å | 2000kg/cm ² |

*：ホーヤ株式会社商標名

【発明の効果】

以上の通り、本発明のガラスの加工方法を実施することにより、高光学的性能の光学面を有し、かつ加工歪み層、マイクロクラック、傷等のない高機械的強度を示すガラスを得ることができる。従って、本発明の方法は加工表面層の欠陥が原因で、破壊をおこしやすくなっているレーザーシステムの光学素子やレーザーガラスなどの加工法として非常に有用である。

手続補正書

昭和61年12月1日

特許庁長官 黒田明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第258489号

2. 発明の名称

ガラスの加工方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ホーヤ株式会社

4. 代理人

〒105 東京都港区西新橋1-18-14 小田会館

信和法律特許事務所

(7222)弁理士 朝倉正幸

電話03(580)5617・5618

5. 補正の対象

明細書中「発明の詳細な説明」欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第3頁3～4行「耐熱衝撃性」を「機械

出願人 ホーヤ株式会社

代理人 朝倉正幸

的強度」と訂正する。

(2) 同、第5頁17～18行「用いるのが好ましい。研磨面は」を「用いることができるが、研磨面は」と訂正する。

(3) 同、第6頁18行「5Å」を「3Å」と訂正する。

(4) 同、第6頁19行「この研磨ガラスのは、」を「この研磨ガラスの抗折強度は、」と訂正する。

(5) 同、第10頁「表1」を別紙のように訂正する。

表 1

| ガラス種別 | ガラス銘柄 | 厚さ | エッチング条件 | 研磨液 (wt%) | 温度 | 時間 | 研磨 | 研磨機 | 研磨法 | 厚さ | 抗折強度 |
|---------------|--------|-------|--|---|-----|-------|---------------------|---------|-----|------|-------------------------|
| 1 | LHG5 | #1500 | アルカリ NaOH 15wt% KOH 10wt% 70℃ 1.5Hr 80μm除去 | Al ₂ O ₃ (200Å) 10% KOH 15% NaOH 10% | 45℃ | 2.5Hr | 10g/cm ² | オスカー | λ/2 | 15Å | 5000kg/cm ² |
| 2 | LSG91H | #1500 | 酸性フッ化アンモン 1.5wt% HNO ₃ 0.5wt% 1.0Hr | CaO ₂ (500Å) 15% 酸性フッ化アンモン 1.5% HNO ₃ 0.5% | 30℃ | 3Hr | 13g/cm ² | " | λ/4 | 10Å | 10000kg/cm ² |
| 3 | LHG5 | #1500 | KOH 25wt% NaOH 25wt% 1.5Hr | SiO ₂ (400Å) 5% NaOH+KOHでpH 11に調整 | 50℃ | 10Hr | 5g/cm ² | 振動式 | λ/B | <10Å | 4000kg/cm ² |
| 4 | Z35 | #1500 | KOH 20wt% NaOH 20wt% 1.0Hr | SiO ₂ (100Å) 5% KOHでpH10.5に調整 | 35℃ | 5Hr | 10g/cm ² | " | λ/4 | <10Å | 4000kg/cm ² |
| 5 | LIIG8 | #1500 | KOH 20wt% NaOH 20wt% 1.0Hr | SiO ₂ (200Å) 5% NaOH+KOHでpH 11に調整 | 30℃ | 4Hr | 10g/cm ² | 遊星運動タイプ | λ/4 | <10Å | 3500kg/cm ² |
| 6 | LGH5 | #1500 | KOH 20wt% NaOH 25wt% 1.5Hr | Al ₂ O ₃ (200Å) 10% KOH+NaOH 5% | 50℃ | 2.5Hr | 20g/cm ² | " | λ/2 | 10Å | 6000kg/cm ² |
| 従来技術品 LGH5 | | | | | | | | | λ | 15Å | 2000kg/cm ² |

*: ホーヤ株式会社商品名